

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-235140

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	17/25		C 0 3 C 17/25	A
B 0 1 J	21/06		B 0 1 J 21/06	M
	35/02		35/02	J
B 3 2 B	9/00		B 3 2 B 9/00	A
	17/06		17/06	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-46041

(22) 出願日 平成8年(1996)3月4日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 鈴木 賢一郎

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

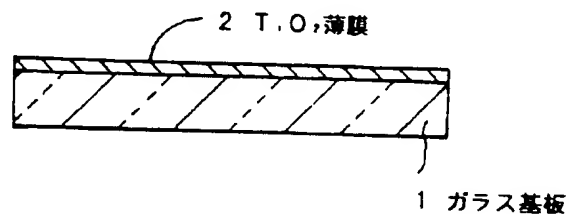
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス

(57) 【要約】

【課題】 人手に頼ることなく自然に汚染物質を除去でき、フォギングを防止できるガラスを提供する。

【解決手段】 膜厚が10～200nmの光触媒活性を示す金属酸化物の薄膜2をガラス1に形成する。光触媒が光エネルギーを受けて励起されて、薄膜2に接触した汚染物質が分解・除去されるため薄膜表面が清浄化される。また上記膜厚範囲内であれば、膜自体の吸収による光触媒活性の低下が少なく、高い光透過率も維持される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス本体と、該ガラス本体表面に形成され膜厚が10～200nmの光触媒活性を示す金属酸化物の薄膜と、からなることを特徴とするガラス。

【請求項2】 前記薄膜は酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム及び酸化鉄から選ばれる少なくとも一種から形成されていることを特徴とする請求項1記載のガラス。

【請求項3】 前記薄膜は酸化チタンから形成されていることを特徴とする請求項1記載のガラス。

【請求項4】 前記ガラスは自動車用窓ガラスであることを特徴とする請求項1記載のガラス。

【請求項5】 前記金属酸化物の薄膜は前記ガラス本体の室内側の表面に形成されてなることを特徴とする請求項記載のガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は家屋の扉などや、自動車などに設けられるガラスに関する。例えば自動車の窓ガラスにおいては、異物が付着して曇りが生じるいわゆるフォギング (Fogging) 現象が生じることが知られている。本発明は、このフォギング現象を防止できるガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車の窓ガラスのフォギング現象は、インストルメントパネルやシートなどの内装材が高温の外気や日光によって加熱され、それらに含まれる添加剤 (例えば可塑剤、滑剤、酸化防止剤等) などの有機物質が遊離・揮散してガラス表面に付着する汚染によって生じる。また人体から発生する油分や埃、さらに喫煙時に生じる煙草のヤニなども原因物質となる。

【0003】 このフォギングは、外観や室内への日照を損なうばかりか、自動車の場合には視界が低下するという問題が生じる。しかしながら従来は、フォギングが生じた場合にガラスクリーナなどを用いてフォギングを除去することが行われているのみである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところがガラスクリーナなどを用いてフォギングを除去する作業は、特に自動車室内など狭い空間において特に煩わしく、手間のかかるものである。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、人手に頼ることなく自然に汚染物質を除去でき、フォギングを防止できるガラスとすることを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する請求項1記載のガラスの特徴は、ガラス本体と、ガラス本体表面に形成され膜厚が10～200nmの光触媒活性を示す金属酸化物の薄膜と、からなることにある。金属酸化物の薄膜としては、請求項2に記載のように酸化チタ

ン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム及び酸化鉄から選ばれる少なくとも一種から選ぶことが望ましい。この中でも、請求項3に記載のように薄膜は酸化チタンから形成することが特に望ましい。

【0006】 そして請求項4に記載のように、本発明のガラスは自動車用窓ガラスに適用すると特に効果的である。また請求項5に記載のように、本発明のガラスが室内と室外の境界に設けられる場合には、金属酸化物の薄膜はガラス本体の室内側の表面に形成することが望ましい。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明者らは、フォギングの原因となる汚染物質を化学的に分解除去することを想起した。そしてガラスに入射する日光を利用することを想起し、光触媒を用いて汚染物質を分解除去することを想起した。そして鋭意研究の結果、所定の金属酸化物から所定膜厚の薄膜を形成することで、十分な光透過性を維持しつつ汚染物質を速やかに分解除去できることを見出して本発明を完成したものである。

【0008】 請求項1に記載のガラスでは、ガラス本体表面に膜厚が10～200nmの光触媒活性を示す金属酸化物の薄膜が形成されている。このガラスでは、薄膜表面に付着した汚染物質は、日光あるいは室内側の光により励起された金属酸化物の光触媒作用により主として酸化分解され、速やかに除去される。すなわち、光触媒が光エネルギーを受けて励起され、光触媒表面に励起電子が生じるとともに励起電子のいわば抜け殻である正孔が生じる。この状態の薄膜表面にアミン塩、油脂などの汚染物質が接触すると、励起電子による還元力と正孔による酸化力による汚染物質の分解反応が生じ、汚染物質が分解・除去されて薄膜表面が清浄化される。

【0009】 この薄膜の膜厚が10nmより薄いと、均一な薄膜を形成することが困難となって光触媒活性が低下するため、汚染物質の速やかな除去が困難となる。また膜厚が200nmより厚くなると、薄膜自体による光吸収が増大するために、汚染物質の除去効率が低下し可視光の透過率も低下する。膜厚をこの範囲とすることにより、70%以上の高い光透過率とフォギング防止作用とが両立する。

【0010】 なお、特開平6-278241号公報には、光触媒作用をもつ金属酸化物の薄膜を外壁材や天井材などの建築物部位に形成することで、防臭性や防霉性を付与することが記載されているが、その好ましい膜厚は数 $\mu$ m程度と記載され、本発明とは膜厚の桁が異なり、このような高膜厚では可視光透過率が低すぎて特に自動車用窓ガラスには到底適用することが困難である。

【0011】 ガラス本体の材質としては、特に制限されず、一般の窓ガラスなどに用いられている光透過可能なものを利用できる。また自動車用の窓ガラスの場合には、クリアガラス、グリーンガラス、ブロンズガラスな

10

20

30

40

50

ど各種ガラスを用いることができる。薄膜を構成する金属酸化物としては、高い光触媒作用を示すとともに薄膜とした場合に光透過率の高いものが望ましく、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )及び酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )が例示される。中でも酸化チタンが価電子帯レベルが深いのでエネルギー準位が低く、酸化力が強いと特に優れている。これらの金属酸化物は、単独で用いてもよいし、複数種類組み合わせることもできる。

【0012】薄膜の特に好ましい膜厚は、酸化チタンの場合には10~200nm、酸化ジルコニウムの場合には10~150nm、酸化セリウムの場合には10~120nm、酸化鉄の場合には10~90nmである。さらに、上記金属酸化物に白金(Pt)、ニオブ(Nb)、タングステン(W)、金(Au)などの助触媒成分を金属又は化合物の状態で添加することも好ましい。この助触媒成分は上記金属酸化物の光触媒活性を促進させる作用をもち、汚染物質の分解反応が一層促進される。この助触媒成分の添加量は、上記金属酸化物に対して0.05~2重量%の範囲が好ましい。助触媒成分の添加量が0.05重量%未満では添加効果が得られず、2重量%以上添加しても効果が飽和するとともに可視光透過率が低下し、またコストの増大を招く。

【0013】上記薄膜の形成方法としては、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、スパッタリング法などを単独であるいは複数種類組み合わせる用いることができる。また膜厚が不足する場合には、何度か繰り返してコートすることで所定膜厚の薄膜を形成する。そして、これらの方法でガラス本体にコートした後、例えば室温から徐々に400~700℃程度の間の温度まで加熱することでガラス本体に焼き付ける。なおこのとき、酸素濃度は10~50体積%、バックグラウンドガスとしては窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを用いるのがよい。また薄膜形成に先立って、ガラス本体表面を重クロム酸混液、硝酸などの酸や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリで洗浄するのが好ましい。この洗浄により、金属酸化物とガラス本体のSiとの酸素原子を介した結合が多くなり、薄膜のガラス本体への付着性が向上する。

【0014】なお本発明のガラスは、例示した自動車用窓ガラスのほかに、電車、航空機などで使用されるガラスや、家屋の扉、窓などに利用できる。

【0015】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。図1に本実施例のガラスの断面図を示す。このガラスは、ガラス基板1と、ガラス基板1の片面にコートされた酸化チタン薄膜2と、より構成されている。このガラスは以下のようにして形成された。

【0016】100mm×100mm×3.5mmのガラス基板1を洗浄後、片面をマスクした。次にテトライソプロポキシチタン100gと、ジエタノールアミン75gをn-ブタノール325gに混合したゾル液を調製し、このゾル液中に上記ガラス基板を浸漬した後、所定速度で引き上げて片面にゾル液をコートした。そして空气中100℃で1時間乾燥後、空気流下500℃で2時間焼成して、酸化チタン薄膜2を形成した。

【0017】この際、引き上げ速度が大きいほど酸化チタン薄膜2の膜厚が厚くなり、引き上げ速度を3mm/分、15mm/分、35mm/分及び50mm/分とすることにより、膜厚がそれぞれ10nm、60nm、150nm及び200nmの酸化チタン薄膜2を形成した。なお、比較のために酸化チタン薄膜2を形成しないガラス基板1のみと、引き上げ速度を2mm/分とすることにより酸化チタン薄膜2の膜厚が7nmと薄いものと、引き上げ速度50mm/分でのコートをそれぞれ5回と30回行い膜厚がそれぞれ1000nmと6000nmの酸化チタン薄膜2を形成したものを比較例とした。

【0018】得られたそれぞれの酸化チタン薄膜2の構造を透過電子顕微鏡観察及びX線回折測定により解析したところ、酸化チタン薄膜2はアナターゼ構造が主成分で粒径20~50nmの酸化チタン微粒子が緻密に詰まった構造であった。次に、汚染成分の油脂分の代表的なものとしてステアリン酸を選び、それぞれの酸化チタン薄膜2表面に $2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ の量で塗布した。そして酸化チタン薄膜2が形成されていない片側の表面から、波長360nmで光強度2.6mW/cm<sup>2</sup>のブラックライトを照射し、照射時間に対するヘーズ値(曇度)を測定した結果を図2に示す。また照射時間6時間後のヘーズ値を表1に示す。なお、ヘーズ値は次式により算出される値であり、ヘーズ値が大きいほど曇り度合いが高いことを意味する。

【0019】ヘーズ値(%) = (拡散光透過率/全光線透過率) × 100

【0020】

【表1】

膜厚(nm)	0	7	10	60	150	200	1000	6000
ヘーズ値	4.75	3.0	1.0	0.7	0.7	1.0	2.8	3.2

図2より、酸化チタン薄膜2を形成しないガラス基板1のみでは光照射時間が長くなってもヘーズ値の変化がほとんど観測されないのに対し、酸化チタン薄膜2を形成した各ガラスでは光照射時間とともにヘーズ値が低下

ほとんど観測されないのに対し、酸化チタン薄膜2を形成した各ガラスでは光照射時間とともにヘーズ値が低下

し、酸化チタン薄膜2の光触媒作用によりステアリン酸の汚れが徐々に分解除去されていることがわかる。

【0021】しかし酸化チタン薄膜2の膜厚が7nmと極度に薄い場合及び膜厚が1000nm以上と極度に厚い場合には、ヘーズ値の低下度合いが緩慢であり、6時間光照射後においてもヘーズ値が2.8以上と高い。ところで自動車用窓ガラスにおいて透明な状態とは、ヘーズ値が1以下を意味する。因みに10~200nmの膜厚の酸化チタン薄膜をもつガラスの場合には、6時間光照射後の可視光透過率は80%以上であるが、膜厚が10nm未満及び1000nm以上の酸化チタン薄膜2をもつガラスでは、6時間光照射後の可視光透過率は70%未満であった。

【0022】なお、太陽光の光強度は2~3mW/cm<sup>2</sup>と上記ブラックライトと同等である。したがって10~200nmの膜厚の酸化チタン薄膜2をもつガラスの場合には、6時間とはほぼ一日の日照時間内にステアリン酸を分解除去することができるので、汚染物質が蓄積されず清浄な表面を維持することができ、フォギングが防止される。しかし膜厚が1000nm以上の酸化チタン薄膜2をもつガラスの場合には、6時間以内にステアリン酸を分解除去することが困難であり、汚染物質が次第に蓄積されることとなるから、フォギングを防止するこ

とが困難である。

【0023】すなわち、酸化チタン薄膜2の膜厚を10~200nmとすることにより、屋外で使用される自動車の窓ガラスにおいては自然に汚染物質を分解・除去することができ、汚染物質の蓄積が防止される。

【0024】

【発明の効果】すなわち本発明のガラスによれば、光触媒作用により油脂分や煙草のヤニ分などの汚染物質を速やかに分解除去することができ、汚染物質の蓄積が防止されるので、汚染物質を物理的に除去する必要なくフォギングを防止することができる。

【0025】また本発明のガラスを自動車に用いれば、一日の日照時間内に汚染物質を日光により自然に分解・除去できるので、ガラスクリーナなどによる除去作業を行わなくてもフォギングを半永久的に防止することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

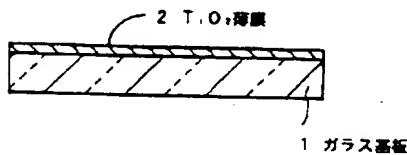
【図1】本発明の一実施例のガラスの断面図である。

【図2】各膜厚の酸化チタン薄膜をもちその薄膜に汚染物質を付着させたガラスについての光照射時間とヘーズ値の関係を示すグラフである。

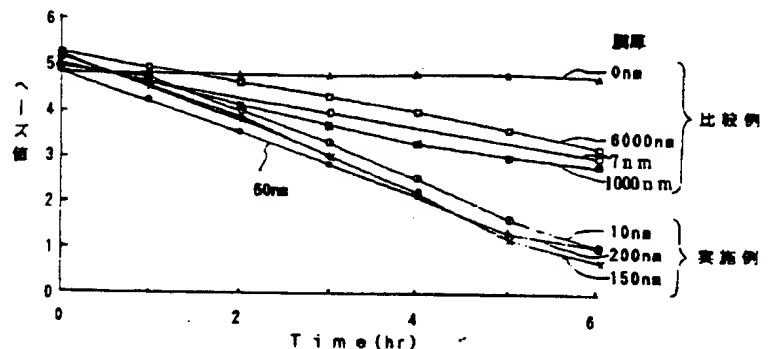
【符号の説明】

1：ガラス基板（ガラス本体） 2：酸化チタン薄膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

40

(72)発明者 杉本 憲昭

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 杉浦 正治

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 野田 正治

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 大野 秀樹

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動  
車株式会社内

(72)発明者 松尾 美穂

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動  
車株式会社内

50